

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001年3月15日 (15.03.2001)

PCT

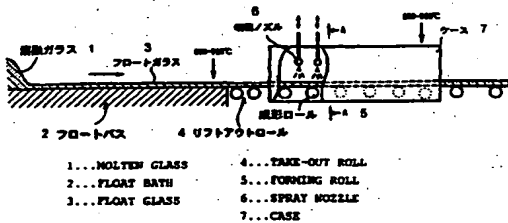
(10) 国際公開番号  
WO 01/17922 A1

- (51) 国際特許分類: C03C 17/25, B01J 35/02, B05D 7/00, 7/24, C03B 18/14 [JP/JP]; 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05995 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2000年9月4日 (04.09.2000) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中井日出海 (NAKAI, Hidemi) [JP/JP]. 田中啓介 (TANAKA, Keisuke) [JP/JP]. 菱沼晶光 (HISHINUMA, Akihiro) [JP/JP]; 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/254671 1999年9月8日 (08.09.1999) JP (74) 代理人: 小山 有 (KOYAMA, Yuu); 〒160-0004 東京都新宿区四谷2丁目9番 四谷高木ビル2階 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) (81) 指定国 (国内): CA, US.

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING GLASS HAVING PHOTOCATALYST FORMED THEREON

(54) 発明の名称: 光触媒ガラスの製造装置及び製造方法



(57) Abstract: A method for producing a photocatalyst flat glass which has a glass substrate and, formed thereon, an anatase type  $\text{TiO}_2$  film, characterized in that an aqueous solution of a titanic acid, preferably comprising peroxytitanic acid and/or ammonium titanium peroxocitrate hydrate, is sprayed on the surface of a glass ribbon, at a position between the exit of a float bath and the end of forming step in a production line by the float bath process, and the  $\text{TiO}_2$  film is formed by the use of the heat of the glass ribbon alone; and an apparatus for practicing the method. The method can be practiced in a continuous process and be used for producing a glass with  $\text{TiO}_2$  film having excellent photocatalyst activity, and in

particular, for producing a variety of size of glass including a long flat glass. Further, the method can form a  $\text{TiO}_2$  film being optically homogeneous, and thus provide a high quality film being reduced in so-called iridescence and haze.

(57) 要約:

連続生産可能で、光触媒活性に優れた  $\text{TiO}_2$  膜付きガラスを製造する装置と方法を提供する。特に、長尺物を含め、広範なガラスサイズに適用でき、かつ、光学的に均一な  $\text{TiO}_2$  膜を形成し、いわゆる光彩やヘイズの少ない良質の膜を得ることのできる製造方法を提供する。ガラス基板上に、アナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  膜を形成する光触媒板ガラスの製造方法のライン中、フロートバス出口から成形工程が終了する間のリボン状ガラス表面に、ペルオキシチタン酸および/またはチタンペロキソクエン酸アンモニウム水和物を含有するチタン酸水溶液を噴霧し、ガラスが保有する熱で  $\text{TiO}_2$  膜を形成する。

WO 01/17922 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明細書

## 光触媒ガラスの製造装置及び製造方法

## 5 技術分野

本発明は、建造物用、自動車用の窓ガラス、あるいは防曇ミラー等に用いられる、アナターゼ型の $\text{TiO}_2$ 膜を形成した光触媒ガラスの製造装置及び製造方法に関する。

## 10 背景技術

光触媒用 $\text{TiO}_2$ 膜を形成したガラスは、紫外線を照射すると光励起により $\text{TiO}_2$ 膜表面が高度に活性化され、親水性、防曇性、自己浄化性等を示すようになる。そして、一度活性化された $\text{TiO}_2$ 膜は、蛍光灯程度の微弱な光であっても活性を維持、または回復させることができる。そのため、この光触媒の用途は広く、

15 例えば建造物、自動車、電車、飛行機、船舶用の窓ガラス、自動車、浴室、カーブミラー用の鏡、光学レンズ等に好適に使用することができる。

ガラス基材上に、 $\text{TiO}_2$ 膜からなる光触媒膜を形成する方法に関しては多くの提案がある。例えば特開平8-309204号公報には、Tiターゲットを用いて、酸素分子を有する不活性ガス中でリアクティブスパッタリングを行う方法が  
20 開示されている。

また、特開平8-106132号公報には、二酸化チタンを主成分とするゾル液をベースに、塗布や、ディッピングにより光触媒膜を形成する方法が記載されている。

また、特開平8-528290号公報には、無定形シリカの前駆体に、結晶性  
25 チアタニア粒子を分散させた懸濁液を塗布し、脱水縮合させて光触媒性の親水性表面を得る方法が開示されている。

更に、特開平9-224796号公報には、基材上にアルカリ・バリアー層を形成した後、光触媒性の $\text{TiO}_2$ を主成分とする膜を塗布、乾燥、焼成する方法が開示されており、特開平9-233689号公報には、フロートガラス製造工程

中のフロートバス中で気相合成する、オンラインCVD法により、光触媒性のTiO<sub>2</sub>被膜を形成する方法が開示されている。

しかしながら、特開平8-309204号公報のスパッタリング法は、オフライン方式の専用のスパッタ装置が必要なため、装置費が高い上に、TiO<sub>2</sub>膜を厚くする有効な手段が見つかっていない。また、スパッタ装置の大きさと処理できるガラス基材の最大寸法は限定されてしまい、例えば4mを超えるような長尺物は製造できない。

一方、特開平8-106132号公報、特開平8-528290号公報あるいは特開平9-224796号公報に開示される塗布法、塗布・脱水縮合法、塗布・乾燥・焼成法では、自動化が難しく、サイズが制限され、生産量も制約がある。また、大型化した場合は均一塗布が困難であり、塗布・乾燥・焼成法については加熱を要するため処理時間がかかる難点がある。

更に、特開平9-233689号公報のオンラインCVD法では、膜形成時の温度が高すぎるため、光触媒活性の高いアナターゼ型でなく活性の低いルチル型の結晶膜が形成されること、およびTiO<sub>2</sub>形成に適した安価なCVD用TiO<sub>2</sub>原料の入手や、この原料の供給方法が難しく、設備も大掛かりとなるためコストがかかるという問題がある。

本発明は、従来の技術が有する上記の様々な問題点を解決し、低コストで、連続的に、高生産効率で、光触媒活性に優れたTiO<sub>2</sub>膜付きガラスを製造する装置と方法を提供することを目的とする。また、例えば4mを超える長尺物を含め、広範なガラスサイズに適用でき、かつ、光学的に均一なTiO<sub>2</sub>膜を形成し、いわゆる光彩やヘイズの少ない良質の膜を得ることのできる製造方法を提供することも目的とする。

## 25 発明の開示

上記課題を解決するため、本発明の光触媒ガラスの製造装置は、熔融ガラスを流し出すフロートバスの下流側にフロートバス表面を流れる熔融ガラスをリボン状に引き出す成形ステーションを配置した板ガラス製造装置であって、前記成形ステーションにはリボン状ガラスが通過するケースが配置され、ガラスの表面温

度が350～250℃となる前記ケースの中間乃至は出口の何れかに、ガラス表面に向けてチタン酸水溶液を噴霧する噴霧装置を配置した。

また、前記噴霧装置には、チタン酸水溶液をミスト状にする超音波ネブライザなどのミスト化装置を付設することが好ましい。このようにチタン酸水溶液をミスト状にして噴霧装置に供給することで、リボン状ガラス表面に形成される光触媒膜の厚みを均一にすることができる。

一方、本発明の光触媒ガラスの製造方法は、板ガラスをフロートバス法で製造するラインの途中の、フロートバス出口から引き出されたりボン状ガラスの表面温度が350～250℃となるケース内部の位置で、リボン状ガラスの表面にチタン酸水溶液を噴霧し、ガラスの保有する熱でアナターゼ型の $\text{TiO}_2$ 膜を形成する。

このようにガラスの保有する熱を利用して $\text{TiO}_2$ 膜を形成することで、コスト的に有利であり、またリボン状ガラスの表面温度が350～250℃となるケース内部の位置においてチタン酸水溶液を噴霧することで、光触媒活性に劣るルチル型の光触媒膜を形成することなく(約800℃でルチル型になる)、光触媒活性に優れたアナターゼ型の被膜を形成することができ、更に、リボン状ガラスの表面温度が350℃以下であれば、チタン酸水溶液がリボン状ガラスの表面に接触した際の熱衝撃も小さくなり、割れが発生しにくくなる。

尚、チタン酸水溶液としてはペルオキシチタン酸および／またはチタンペロキソクエン酸アンモニウム水和物を含有する水溶液を使用することが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る光触媒ガラスの製造装置の全体図であり、第2図は、第1図のA-A方向矢視図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を図面を参照して具体的に説明する。ここで、図1は本発明に係る光触媒ガラスの製造装置の全体図、図2は図1のA-A方向矢視図である。フロート法による板ガラスの製造は、図1に示すように、錫等の熔融金属を入れ

たフロートバス中に、窒素と水素の混合ガス雰囲気下、熔融ガラスを連続的に流し込む。すると、ガラスは熔融金属液の表面に一樣に広がり、一定幅のリボン状ガラスとなって徐々に冷却されながらフロートバス出口へ向かう。このフロートバス出口付近では、ガラスはロールに載せても変形しない600℃程度に冷やされている。そして、フロートバスを出たガラスはリフトアウトロールを経由して

5 ケース内に収められた成形ロールへ送られる。

本発明においては、 $\text{TiO}_2$  膜を形成するための原料であるチタン酸水溶液を、成形ステーションに配置したケース内部のどこかで、リボン状ガラス表面に噴霧する。この成形工程において、ガラスの表面温度は、約600℃から350乃至

10 250℃へと冷却されるため、アナターゼ型の $\text{TiO}_2$  膜を形成するのに最適であり、例えば、成形ケース内部の入口直後、中間、あるいは出口直前にスプレー噴霧装置を設けることが好ましい。図示した実施例にあってはケース内の入口直後にスプレー噴霧装置を配置している。

前記噴霧装置は、多数のノズルを形成したパイプ部材の両端に、ポンプを介して

15 タンク内のチタン酸水溶液を供給するようにし、特にこの実施例にあってはチタン酸水溶液を供給する配管の途中に超音波ネブライザ等のミスト化装置を配置し、ミスト状にしたチタン酸水溶液をノズルまで供給するようにし、チタン酸水溶液が均一にリボン状ガラス表面に噴霧される構成としている。

また、噴霧装置は昇降自在とされ、ガラスの板厚或いは目的とする光触媒被膜

20 の厚さに自由に応じることが可能とされている。

一方、噴霧するチタン酸水溶液としては、ペルオキシチタン酸および／またはチタンペロキソクエン酸アンモニウム水和物を主成分とするものが好ましい。これらのチタン酸は結晶性がなく不定形のため、内部応力を発生することなくガラス表面に強固に付着し、水溶液の水分が蒸発していくにつれて、光触媒性を発揮

25 するアナターゼ型 $\text{TiO}_2$  膜に徐々に変態して行く。

また、これらのチタン酸水溶液は有機物を含まないため、従来使用されてきた有機チタン酸の焼結による $\text{TiO}_2$  膜の形成と異なり、有機物の燃焼に起因する炭素化合物の残渣がない。したがって、光触媒活性が高い上に、有機物の吸収による着色がなく、透明性に優れた光触媒膜が得られる。さらに、取り扱いが容易で

あること、高温のリボン状ガラス表面へ噴霧しても引火、爆発等の危険がないこと等の優れた特徴がある。

チタン酸水溶液の濃度は1～20重量%が好ましく、さらに好ましくは2～10重量%である。この濃度が1%未満ではTiO<sub>2</sub>膜の成膜速度が遅くなり、十分な膜厚を達成できないことがある。また、20重量%を超えると、粘性が高くなるため、均一な膜厚分布を得られない場合がある。

更に、リボン状ガラス表面に形成するTiO<sub>2</sub>膜の厚さは、0.1～1.0μmが好ましく、さらに好ましくは0.2～0.5μmである。膜厚が0.1μm未満では十分な光触媒活性を発揮できないことがあり、一方、1.0μmを超えると光彩やヘイズが高くなって実用に適さない場合がある。

上記膜厚を、通常のスプレー装置で均一に形成するのはかなり困難である。均一な膜厚を得るためには、チタン酸水溶液をミスト化して噴霧するのが有効であり、そのための噴霧装置として好ましいのは前記した超音波ネブライザである。超音波ネブライザによれば、超音波発振子を振動させてチタン酸水溶液をミスト化し、それをキャリアである空気に乗せてガラスリボン上へ噴霧することが容易である。超音波ネブライザを使用すると、チタン酸水溶液のミストの径は1μm程度になり、これをガラス表面に供給することができる。供給されたミストは、高温のガラス表面付近で水分を失いTiO<sub>2</sub>膜が形成される。

キャリアとして用いる空気は、ガラスリボン温度よりも若干高い温度で使用する事が好ましい。その理由は、ミストが気相中で凝集するのを防止し、ペルオキシチタン酸やチタンペロキソクエン酸アンモニウム水和物がガラス基材上に供給された後、ガラス基板上で多数の核を形成し、熱分解反応を完結させるほうが、これら原料を熱分解させて、均一なTiO<sub>2</sub>膜を形成するのに効果的だからである。

## 25 産業上の利用可能性

本発明によれば、フロートバス出口から成形工程を終了する間の成形ステーションに配置したケース内部で、リボン状ガラス表面にチタン酸水溶液を噴霧するようにしたので、成形工程周辺でリボン状ガラスが約350℃から250℃へ冷却されて行く過程で、当該ガラスが保有する熱を利用してチタン酸を熱分解して

光触媒活性の高いアナターゼ型の $\text{TiO}_2$ 膜を形成することができる。

また、チタン酸水溶液として、ペルオキシチタン酸および／またはチタンペロキソクエン酸アンモニウム水和物を含有する水溶液を使用するため、多量の有機物を含まず、従来使用されてきた有機チタン酸の焼結による $\text{TiO}_2$ 膜の形成と異なり、有機物の燃焼に起因する炭素化合物の残さがない。したがって、有機物の吸収による着色がなく、透明性に優れた光触媒膜が得られる。さらに、取り扱いが容易であること、高温のガラスリボン上へ噴霧しても引火、爆発等の危険がないこと等の優れた特徴がある。

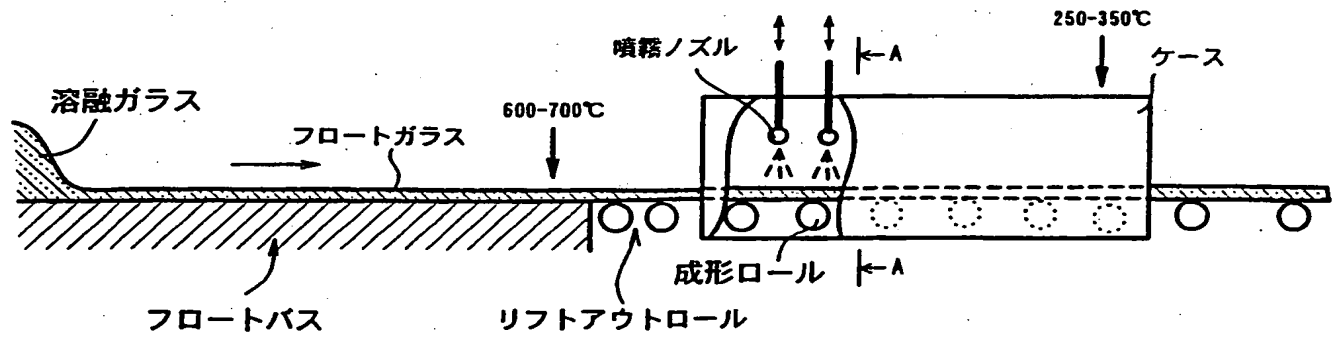
また、チタン酸水溶液の噴霧を、超音波ネブライザにより水溶液をミスト化して行えば、均一な膜厚で光学的にも均一な $\text{TiO}_2$ 膜を形成することができる。



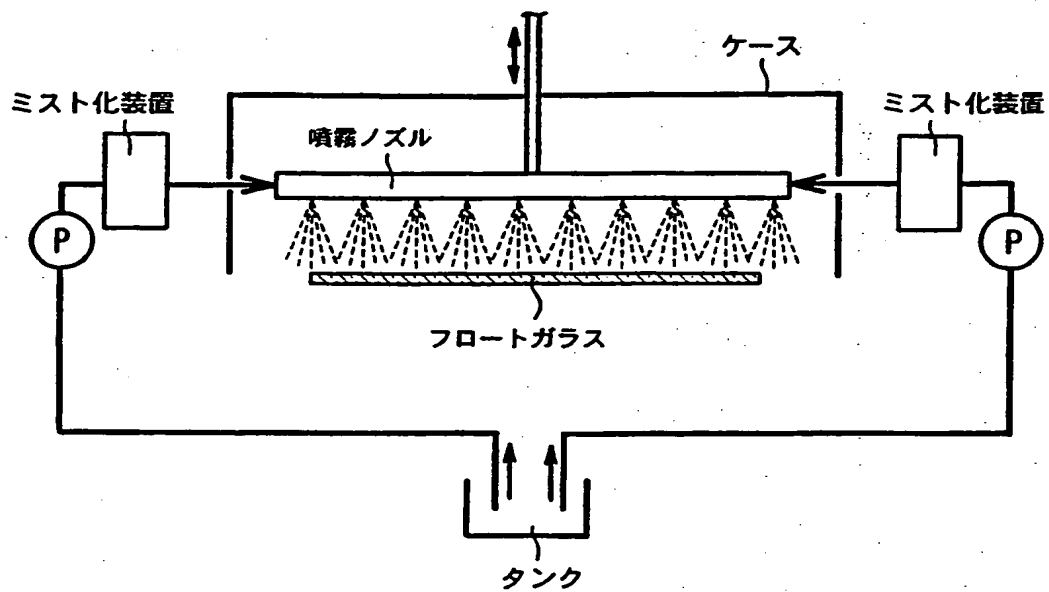
## 請求の範囲

1. 熔融ガラスを流し出すフロートバスの下流側にフロートバス表面を流れる  
熔融ガラスをリボン状に引き出す成形ステーションを配置した板ガラス製造装置  
5 であって、前記成形ステーションにはリボン状ガラスが通過するケースが配置さ  
れ、ガラスの表面温度が350～250℃となる前記ケースの中間乃至は出口の  
何れかに、ガラス表面に向けてチタン酸水溶液を噴霧する噴霧装置を配置したこ  
とを特徴とする光触媒ガラスの製造装置。
2. 請求の範囲第1項に記載の光触媒ガラスの製造装置において、前記噴霧装  
10 置には、チタン酸水溶液をミスト状にする超音波ネブライザなどのミスト化装置  
が付設されていることを特徴とする光触媒ガラスの製造装置。
3. ガラス基板上に、アナターゼ型の $\text{TiO}_2$ 膜を形成した光触媒板ガラスを製  
造する方法であって、板ガラスをフロートバス法で製造するラインの途中の、フ  
ロートバス出口から引き出されたりボン状ガラスの表面温度が350～250℃  
15 となるケース内部の位置で、リボン状ガラスの表面にチタン酸水溶液を噴霧し、  
ガラスの保有する熱でアナターゼ型の $\text{TiO}_2$ 膜を形成することを特徴とする光触  
媒ガラスの製造方法。
4. 請求の範囲第3項に記載の光触媒ガラスの製造方法において、前記チタン  
酸水溶液として、ペルオキシチタン酸および／またはチタンペロキソクエン酸ア  
20 ンモニウム水和物を含有する水溶液を使用することを特徴とする光触媒ガラスの  
製造方法。

第1図



第2図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05995

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C03C17/25, B01J35/02,  
B05D7/00, 7/24  
C03B18/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C03C17/00-17/44, B01J35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2000 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2000 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2000 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | EP, 901991, A2 (Central Glass Company, Limited),<br>17 March, 1999 (17.03.99),<br>Par. No. [0011]; EXAMPLE 1-5; Par. No. [0032]; FIG.1,<br>& JP, 11-079788, A<br>Par. No. [0012]; example; Par. No. [0047]; Fig. 1 | 1-4                   |
| Y         | WO, 96/13327, A1 (Kanagawa Academy of Science &<br>Technology),<br>09 May, 1996 (09.05.96),<br>page 17 (Family: none)  | 1-4                   |
| Y         | JP, 07-286114, A (CATALYSTS & CHEMICALS INDUSTRIES CO.,<br>LTD.),<br>31 October, 1995 (31.10.95),<br>Full text (Family: none)  | 4                     |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 November, 2000 (07.11.00)

Date of mailing of the international search report  
14 November, 2000 (14.11.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C03C17/25, B01J35/02,  
B05D7/00, 7/24  
C03B18/14

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C03C17/00-17/44, B01J35/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y               | EP, 901991, A2 (Central Glass Company, Limited),<br>17. 3月. 1999 (17. 03. 99),<br>[0011], EXAMPLE1-5, [0032], FIG. 1,<br>& JP, 11-079788, A,<br>[0012] 段落, 【実施例】, 【0047】 段落, 図1 | 1-4              |
| Y               | WO, 96/13327, A1 (財団法人神奈川科学技術アカデミ<br>ー), 09. 5月. 1996 (09. 05. 96), 第17頁<br>(ファミリーなし)   | 1-4              |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 11. 00

国際調査報告の発送日

14.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高崎 久子

印

4G

9635

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | JP, 07-286114, A (触媒化成工業株式会社),<br>31. 10月. 1995 (31. 10. 95), 全文<br>(ファミリーなし) | 4                |